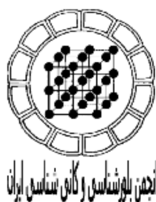


مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و ششم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۷، از صفحهٔ ۵۰۵ تا ۵۱۶

اثر حضور نانوخوشه‌های مس به عنوان زیرلایه بر خواص بلوری و نوری لایه دی-اکسیدتیتانیوم

علی اصغر خاکپور[۱]، کامران احمدی[۱،۲]، قاسم کاوه‌ای[*۱]

۱- پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۲- پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۶/۱۲، نسخه نهایی: ۹۶/۸/۲۴)

چکیده: دو نمونه از نانوخوشه‌های مس روی بسترهایی از کوارتز با ضخامت ۱۰ نانومتر و ۲۰ نانومتر رشد داده شدند. هر نمونه با یک لایه دی‌اکسیدتیتانیوم به ضخامت ۳۰۰ نانومتر پوشش داده شد. برای مقایسه لایه دی‌اکسیدتیتانیوم با ضخامت ۳۰۰ نانومتر روی بسترهای کوارتز نیز لایه‌نشانی شدند. همه لایه‌ها به روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVD) و با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی با باریکه الکترونی (EBD) تهیه شدند. اثر نانوخوشه‌های مس بر ریخت‌شناسی سطح، اندازه دانه‌ها، مرزدانه‌ها، ساختار و فازهای بلوری و برخی از خواص نوری مانند جذب و عبور لایه دی‌اکسیدتیتانیوم بررسی شدند. ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و ساختار بلوری لایه‌ها و تبدیل‌های فازی در اثر عملیات گرمایی با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شدند. از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی برای تجزیه و تحلیل جذب و عبور لایه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم استفاده شد. حضور نانوخوشه‌های مس به عنوان زیر لایه باعث افزایش زبری لایه‌های TiO_2 و تسهیل تبدیل فاز آناتاز به روتیل در این لایه‌ها می‌شود. علاوه براین در حضور زیر لایه نانوخوشه‌های مس، گاف انرژی لایه TiO_2 کاهش می‌یابد و جذب نوری آن در ناحیه مرئی بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: *نانو خوشه‌های مس؛ دی اکسید تیتانیوم؛ جذب؛ عبور؛ گاف انرژی.*

مقدمه

در حال حاضر دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) به دلیل خواص نوری، پایداری گرمایی، فعالیت فوتوکاتالیزوری بالا و ارزان بودن آن نسبت به مواد دیگر، به عنوان یک فوتوکاتالیزور آرمانی توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است [۱، ۲]. دی-اکسیدتیتانیوم بیشتر درسه فاز بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت وجود دارد که از میان آنها فاز بروکیت بسیار نادر است. از نظر فعالیت فوتوکاتالیزوری بیشتر فازهای آناتاز و روتیل فعال بوده و به ترتیب دارای گاف انرژی 3.2eV و 3.05eV هستند [۳-۷]. به همین دلیل فوتوکاتالیزور دی‌اکسیدتیتانیوم بیشتر در گستره نور فرابنفش فعال است و اصلاح خواص نوری آن به منظور افزایش بازده فوتوکاتالیزوری در گستره نور مرئی یکی از زمینه-های پژوهشی داغ و جذاب برای پژوهشگران است [۸]. یکی از روش‌های مناسب برای اصلاح خواص نوری نانولایه‌های دی-اکسیدتیتانیوم، آلایش آن با عناصر فلزی و غیرفلزی به منظور افزایش واکنش‌های انتقال بار و پایداری گرمایی فوتوکاتالیزور است [۹]. به عنوان مثال، لی و همکارانش با روش غوطه‌وری (Dip coating)، TiO_2 را با عناصر Al و W آلاییدند و دریافتند که فعالیت فوتوکاتالیزوری دی‌اکسیدتیتانیوم آلاییده شده با تنگستن در مقایسه با آلومینیوم بهتر است [۱۰]. دومردکی و همکارانش تاثیر آلاینده‌های Tb و Pd بر لایه TiO_2 نهشته شده به روش کندوپاش را روی زیرلایه‌ی

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۶۲۰۴۱۳۱، نمابر: ۰۲۶۳۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: g-kavei@merc.ac.ir

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]

سیلیکون و شیشه بررسی کردند و نشان دادند که آلایش همزمان آنها بر خواص نوری و الکتریکی TiO_2 تاثیر بیشتری دارد [۱۱]. همچنین گزارش‌هایی از آلایش فلزات نجیب مثل Cu، Ag و Au به منظور بررسی خواص نوری TiO_2 منتشر شده است [۴]. بررسی‌های انجام شده پیرامون آلایش دی-اکسیدتیتانیوم با فلز مس (Cu) که به روش‌های مختلفی از جمله کندوپاش و غوطه وری انجام شده است نشان می‌دهند که آلایش مس در ساختار بلوری TiO_2 به روش‌های لایه نشانی فیزیکی، و در بعضی موارد شیمیایی، تاثیر چندانی بر خواص نوری و فوتوکاتالیزوری دی‌اکسیدتیتانیوم ندارد [۱۲]. اما روش سل – ژل اصلاح شده تا حدی می‌تواند اثر آلایش مس بر خواص نوری و فوتوکاتالیزوری دی‌اکسیدتیتانیوم را نشان دهد [۱۳-۲۰].

روش‌های مختلفی برای تهیه لایه نازک TiO_2 توسعه یافته است که مهمترین آنها عبارتند از سل-ژل [۲۱، ۲۲]، لایه نشانی با پرتو لیزری [۲۳]، تجزیه گرمایی افشانه‌ای [۵، ۶، ۲۴، ۲۵]، تجزیه گرمایی افشانه‌ای به کمک امواج فراصوت [۶، ۲۱، ۲۴]، گرمابی [۲۶]، کندوپاش [۲۷]، رسوب بخار شیمیایی [۲۸]، و لایه‌نشانی باریکه الکترونی [۲۹]. از میان آنها، روش‌ها شیمیایی گرچه آسان و کم هزینه هستند و نیاز به تجهیزات گران قیمت ندارند، اما کنترل فرآیند در این روش‌ها برای دستیابی به فراورده‌هایی با کیفیت بالا چندان آسان نیست و اغلب فراورده‌هایی با یکنواختی پائین با این روش‌ها تولید میشوند. اما روش‌های فیزیکی گرچه نیازمند تجهیزات گران هستند و بازده تولید فراورده چندان بالایی ندارند، اما به دلیل قابلیت کنترل دقیق فرآیند تولید، فراورده‌های با کیفیت و یکنواختی بالا تولید می‌کنند. روش لایه‌نشانی باریکه الکترونی از جمله روش‌های فیزیکی تولید لایه‌های نازک نانوساختار است که با برخورد الکترون‌های پرانرژی به سطح ماده مورد نظر ذرات آن را کنده و بخار ذرات حاصل در ادامه روی بستر مناسب لایه نشانی می‌شوند و در این روش فراورده‌های با کیفیت بالا تولید می‌شوند.

یکی از عوامل موثر بر میزان آبدوستی و آبگریزی سطح لایه‌ها، زبری سطح لایه و اندازه دانه‌های تشکیل دهنده سطح است به طوری که از طریق کنترل این عوامل می‌توان میزان آبدوستی سطح را کنترل کرد [۳۰، ۳۱]. به منظور کنترل اندازه دانه‌ها میتوان از روش‌های مختلفی مانند کنترل شرایط لایه نشانی از جمله سرعت لایه نشانی، دمای زیر لایه، استفاده از کاتالیزورها و غیره بهره برد. با کنترل ساختار زیرلایه نیز میتوان زبری سطح لایه و خواص آن را کنترل کرد. بنابراین در این پژوهش راه‌کار جدیدی برای کنترل خواص لایه TiO_2 با استفاده از حضور نانوخوشه‌های مس به عنوان زیرلایه ارائه شده و تاثیر حضور این زیر لایه بر ریخت‌شناسی سطح نانو لایه دی-اکسیدتیتانیوم، اندازه و مرزبندی دانه‌ها، ساختار و فاز بلوری لایه و خواص نوری آن از جمله عبور و جذب بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

تهیه لایه‌ها

در این پژوهش از مس و پودر دی‌اکسیدتیتانیوم شرکت سیگما الدریچ با خلوص 99% استفاده شد. نخست از حل کردن ۰/۵ گرم پودر پلی وینیل الکل (PVA) در ۲۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر یک محلول چسب تهیه شد که آنرا محلول A می‌نامیم. پودر دی‌اکسیدتیتانیوم به همراه ۳ گلوله زیرکونیا به قطر ۱۰ میلی‌متر برای مدت ۳ ساعت درون محفظه زیرکونیا آسیاب شد. محلول A به پودر دی‌اکسیدتیتانیوم افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه ورز داده شد تا مخلوط خمیری شکلی به دست آید. خمیر حاصل به مدت ۲۴ ساعت در هوای محیط خشک گردید و سپس با استفاده از دستگاه پرس در قالبی به قطر ۷ میلی‌متر و ضخامت ۱۰ میلی‌متر به قرص تبدیل شد.

قرص‌های تهیه شده در دستگاه لایه‌نشانی باریکه الکترونی (EBD) مدل Auto 306 ساخت شرکت ادواردز مجهز به ضخامت سنج بلوری قرار داده شد و در ادامه با برخورد باریکه-های الکترونی پرانرژی ذرات آن به شکل بخار درآمده و روی بستر لایه نشانی شدند. در اصل این نوع لایه نشانی از نوع رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVD) است. زیر لایه‌های از جنس کوارتز به ابعاد 10mm×10mm کاملاً تمیز و چربی زدایی شدند. فرآیند لایه نشانی در دمای محیط و در فشار 10^{-5} Pa انجام شد. نخست ماسک ساخته شده از توری دستگاه TEM روی زیر لایه کوارتز قرار داده شد. سپس نانو خوشه‌های مس به ضخامت‌های 10±2 nm و 20±2 nm روی زیر لایه کوارتز نشانده شده و در ادامه لایه‌هایی از دی‌اکسیدتیتانیوم به ضخامت 300±25nm روی نانوخوشه‌ها نهشته شدند. همچنین

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]

برای مقایسه یک لایه دی‌اکسیدتیتانیوم به ضخامت 300±25 nm نیز مستقیم روی زیر لایه کوارتز نشانده شد. به منظور بررسی اثر عملیات گرمایی، نمونه‌های تهیه شده، در دماهای ۴۰۰°C، و ۷۰۰°C به مدت ۳ ساعت گرمادهی شدند. در جدول ۱ خلاصه‌ای از شرایط تهیه نمونه‌ها آمده است.

مشخصه‌یابی لایه‌های تهیه شده

شکل ظاهری (ریخت‌شناسی) لایه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) مدل S-4160 ساخت شرکت هیتاچی بررسی شدند. طرح پراش پرتو X (XRD) از نمونه‌ها توسط دستگاه XRD مدل PW1730 ساخت کارخانه فیلیپس با استفاده از تابش $Cu_{k\alpha}$ با طول موج 0.154056 nm تهیه شد. طیف جذبی و عبوری لایه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مدل HR4000 ساخت شرکت اوشن اپتیک بررسی گردید.

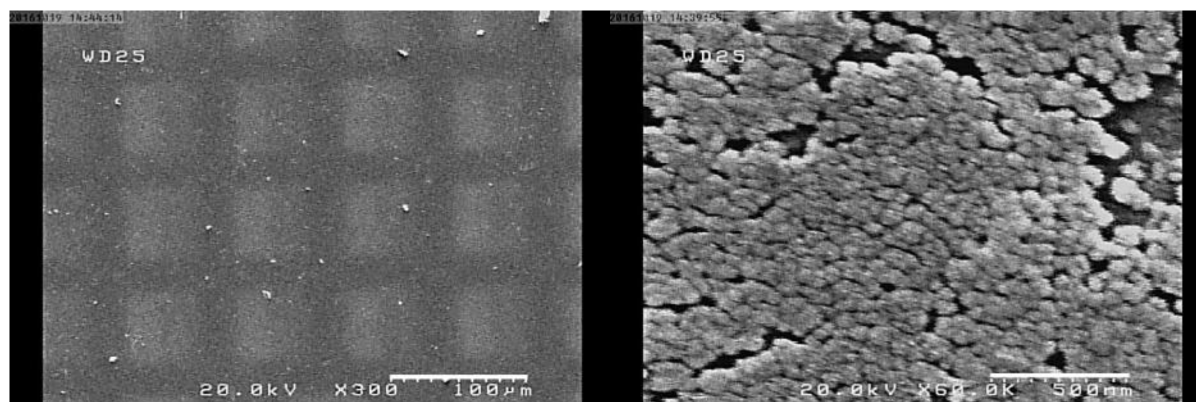
بحث و بررسی

ریخت‌شناسی نانوخوشه‌های مس

در شکل ۱ تصاویر FE-SEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از نانوخوشه‌های مس به ضخامت ۱۰ و ۲۰ نانومتر به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. این شکل‌ها رشد نانوخوشه‌های مس روی زیر لایه را به خوبی نشان می‌دهند. همچنان که در شکل ۲ دیده می‌شود این نانوخوشه‌ها رشد کرده و بزرگتر شده‌اند و بعضی از آنها به هم متصل شده و تشکیل جزیره‌هایی داده‌اند، اما یک لایه یکنواخت و همگن ایجاد نشده است. علاوه بر این چنان که تصاویر شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند با افزایش ضخامت لایه از ۱۰ نانومتر به ۲۰ نانومتر، زبری لایه افزایش می‌یابد.

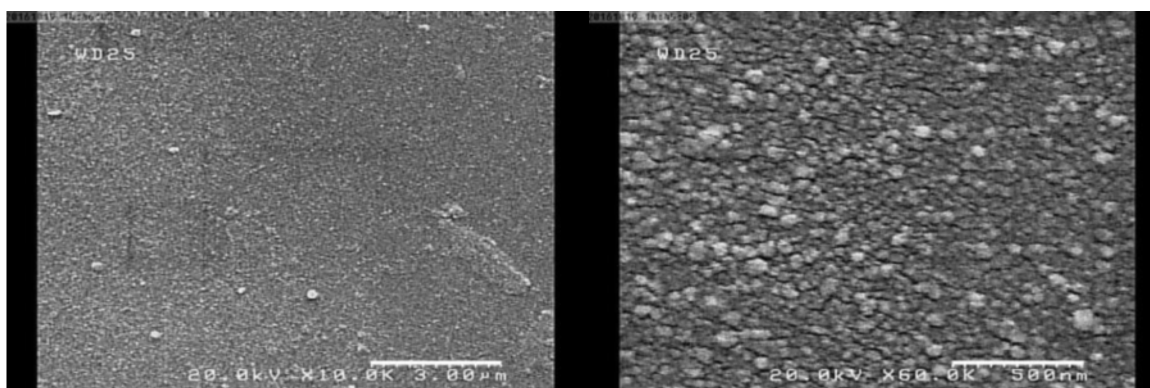
جدول ۱ نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.

نمونه	ضخامت لایه نانوخوشه‌های مس	ضخامت لایه TiO_2	عملیات گرمایی
A_1	فاقد لایه مس	۳۰۰ نانومتر	بدون عمیات گرمایی
A_2	فاقد لایه مس	۳۰۰ نانومتر	۴۰۰°C
A_3	فاقد لایه مس	۳۰۰ نانومتر	۷۰۰°C
B_1	۱۰ نانومتر	۳۰۰ نانومتر	بدون عمیات گرمایی
B_2	۱۰ نانومتر	۳۰۰ نانومتر	۴۰۰°C
B_3	۱۰ نانومتر	۳۰۰ نانومتر	۷۰۰°C
C_1	۲۰ نانومتر	۳۰۰ نانومتر	بدون عمیات گرمایی
C_2	۲۰ نانومتر	۳۰۰ نانومتر	۴۰۰°C
C_3	۲۰ نانومتر	۳۰۰ نانومتر	۷۰۰°C



شکل ۱ تصاویر FE-SEM از نانو خوشه‌های مس به ضخامت ۱۰نانومتر در دو بزرگنمایی (الف) ۶۰۰۰۰ و (ب) ۳۰۰ برابر.

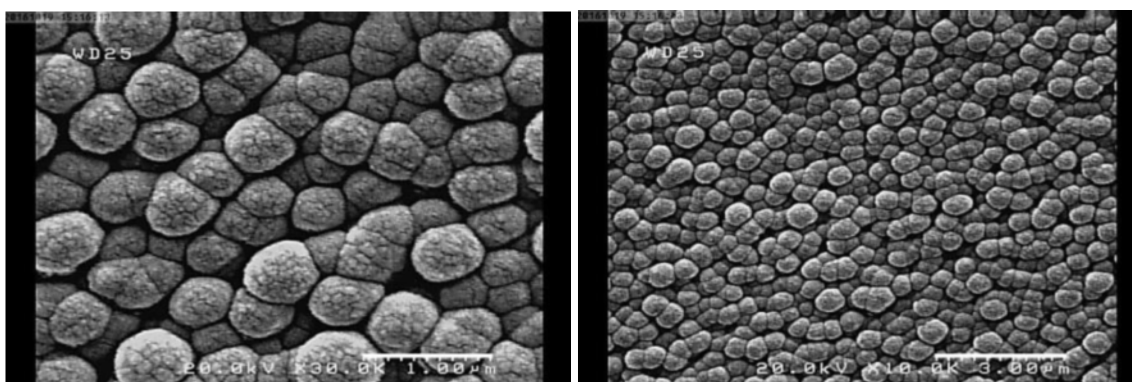
[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]



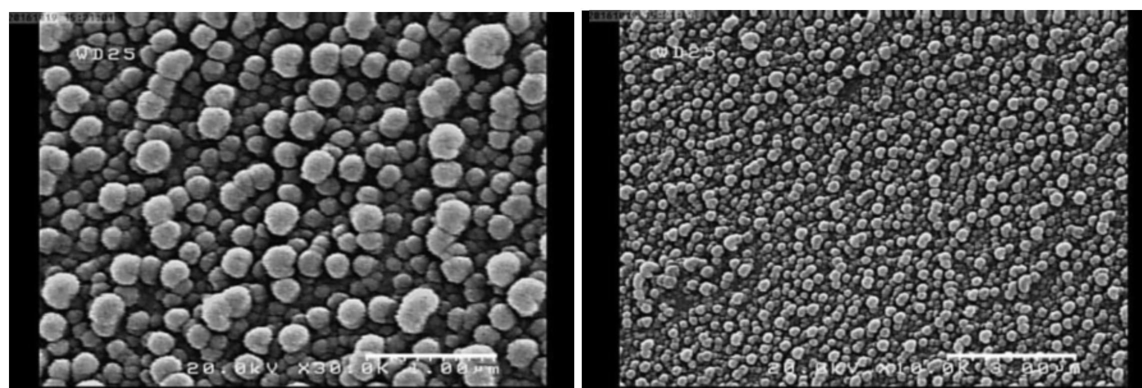
شکل ۲ تصاویر FE-SEM از نانوخوشه‌های مس به ضخامت ۲۰ نانومتر در دو بزرگنمایی الف) ۶۰۰۰۰ و ب) ۱۰۰۰۰ برابر.

ریخت‌شناسی لایه‌های TiO_2

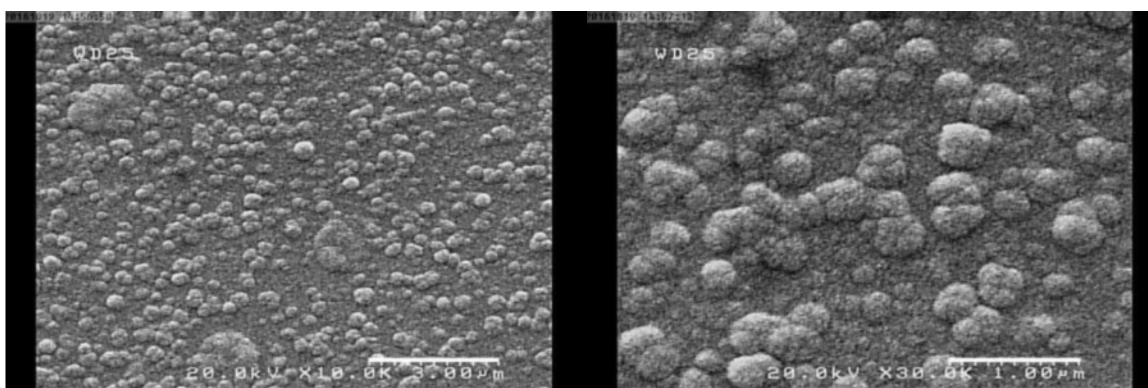
از نمونه‌های A_1، B_1 و C_1 تصاویر FE-SEM تهیه شد که به ترتیب در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ دیده می‌شوند. این شکل‌ها نشان می‌دهند که ساختار لایه‌ها بلوری با دانه‌هایی تقریباً کروی شکل و یکنواخت است که مرزبندی دانه‌ها به خوبی مشاهده می‌شود. لایه‌ها متراکم هستند اما زبری سطح لایه‌ها در نمونه B_1 از نمونه A_1 و همچنین نمونه C_1 از A_1 و B_1 بیشتر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با لایه نشانی نانوخوشه‌های مس روی زیرلایه کوارتز و با کنترل ضخامت آن پیش از لایه نشانی TiO_2 می‌توان زبری سطح لایه TiO_2 را کنترل و افزایش داد. دلیل افزایش زبری در نمونه C_1 را در واقع می‌توان القاء زبری زیرلایه نانوخوشه‌های مس بر لایه نهایی تشکیل یافته دانست. زیرا چنان که در مورد تصاویر مربوط به نانوخوشه‌های مس بیان شد، لایه نانوخوشه‌های مس با ضخامت ۲۰ نانومتر در مقایسه با لایه نانوخوشه‌های مس با ضخامت ۱۰ نانومتر زبری بیشتری دارد. بنابراین با کنترل زبری زیرلایه، زبری لایه نهایی قابل کنترل است که آن نیز به نوبه خود بر خواص لایه مانند میزان آبدوستی یا آبگریزی آن تاثیرگذار خواهد بود.



شکل ۳ تصاویر FE-SEM از نمونه A_1 در دو بزرگنمایی الف) ۱۰۰۰۰ و ب) ۳۰۰۰۰ برابر.



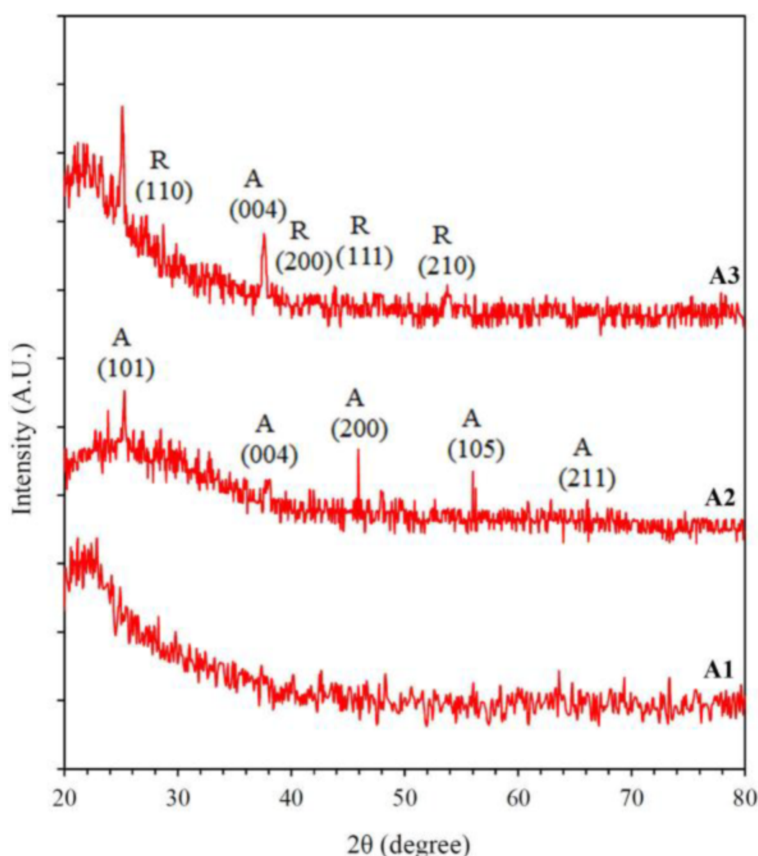
شکل ۴ تصاویر FE-SEM از نمونه B_1 در دو بزرگنمایی الف) ۱۰۰۰۰ و ب) ۳۰۰۰۰ برابر.



شکل ۵ تصاویر FE-SEM از نمونه C_1 در دو بزرگنمایی الف) ۳۰۰۰۰ و ب) ۱۰۰۰۰ برابر.

تحلیل پراش پرتو X

شکل ۶ طرح‌های XRD نمونه‌های A_1، A_2 و A_3 را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که لایه تهیه شده در دمای محیط که عملیات گرمایی برای آن انجام نشده است (A1) فاقد بلورینگی بوده و آمورف است. اما با عملیات گرمایی در ۴۰۰ °C (نمونه A_2) فازهای بلوری آن تشکیل شده‌اند که بیشتر فاز آناتاز هستند. با ادامه‌ی عملیات گرمایی در دماهای بالاتر، تبدیل فازی شروع می‌شود به گونه‌ای که در دمای ۷۰۰ °C (نمونه A_3) فازهای روتیل هرچند به صورت ضعیف ظاهر می‌گردند و مقدار فاز آناتاز کاهش می‌یابد. می‌توان پیش بینی کرد که با عملیات گرمایی در دماهای بالاتر تبدیل فاز از آناتاز به روتیل کامل می‌شود. این رفتار در اثر گرمادهی ویژگی لایه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم است که در بسیاری از مراجع به آن اشاره شده است.



شکل ۶ طیف پراش پرتو X (XRD) از نمونه‌های A_1، A_2 و A_3 که در آن A و R به ترتیب نشان دهنده فاز آناتاز و روتیل است.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]

طیف پراش پرتو X نمونه‌های B_1، B_2 و B_3 در شکل ۷ و برای نمونه‌های C_1، C_2 و C_3 در شکل ۸ آورده شده است. از مقایسه شکل‌های ۶، ۷ و ۸ می‌توان نتیجه گرفت که در حضور نانو خوشه‌های مس و همچنین با افزایش ضخامت آن در ساختار کلی طیف و ترکیب فازی آن تغییری ایجاد نشده است، اگرچه شدت قله‌های پراشی بیشتر شده و همچنین مقدار فاز روتیل نسبت به فاز آناتاز تقویت شده است. بنابراین حضور زیرلایه نانوخوشه‌های مس باعث تقویت بلورینگی لایه نهایی شده است همچنین تشکیل فاز روتیل را در عملیات گرمایی آسان می‌کند. همچنین در حضور نانوخوشه‌های مس و افزایش ضخامت آن پهنای قله‌ها کاهش یافته و در نتیجه با توجه به رابطه شرر اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است. دلیل تسهیل تبدیل فازی آناتاز به روتیل در حضور زیرلایه نانوخوشه‌های مس را می‌توان افزایش زبری سطح و افزایش مرزدانه‌ها دانست، زیرا بر پایه مقالات موجود، مرزدانه‌ها محل تشکیل و رشد فاز روتیل از فاز آناتاز در عملیات گرمایی هستند و با افزایش آنها اینگونه تبدیل‌های فازی تسهیل می‌شود [۳۲-۳۷].

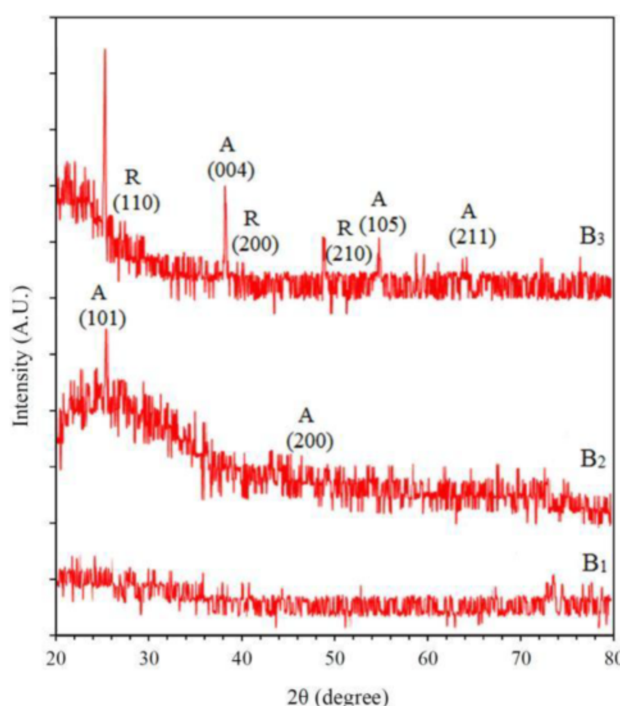
بررسی جذب و عبور نوری لایه‌های تهیه شده

برای بررسی میزان جذب و عبور نوری لایه‌های تهیه شده، طیف سنجی فرابنفش-مرئی برای آنها انجام شد. شکل ۹ الف جذب نوری نمونه‌های A_1، A_2 و A_3 را نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، میزان جذب نوری لایه‌ها در ناحیه‌ی مرئی تقریباً ناچیز است، هرچند با افزایش دمای عملیات گرمایی و طی تبدیل فاز از آناتاز به روتیل اندکی افزایش می‌یابد.

در شکل ۹ ب طیف جذب نوری نمونه‌های B_1، B_2 و B_3 و در شکل ۹ پ طیف مربوط به نمونه‌های C_1، C_2 و C_3 نشان داده شده است. دیده می‌شود که با افزایش دمای عملیات گرمایی لایه‌های نازک دی‌اکسیدتیتانیوم در حضور نانوخوشه‌های مس، میزان جذب در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد که رفتاری شبیه به نمونه‌های A_1، A_2 و A_3 (در غیاب نانوخوشه‌های مس) دارند (شکل ۹ الف). این افزایش در میزان جذب به دلیل تغییر ساختار بلوری و تبدیل فاز از آناتاز به روتیل بر اثر عملیات گرمایی است.

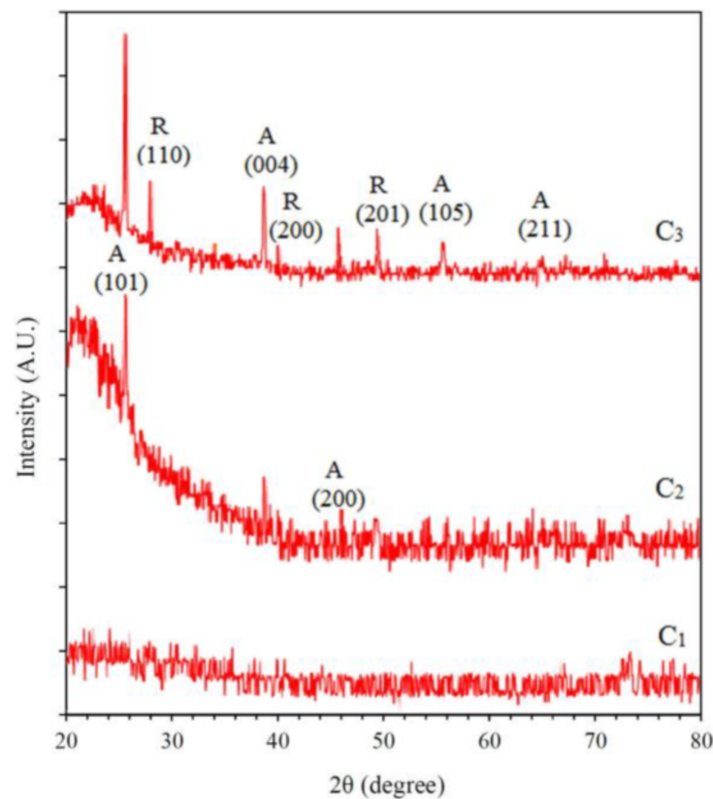
موضوع بسیار مهمی که از طیف جذبی نمونه‌ها در شکل ۹ به خوبی قابل مشاهده است، جابه‌جایی لبه‌ی جذب در لایه‌هاست که منجر به تغییر در گاف انرژی لایه‌ها می‌شود. با استفاده از معادله تاک که شکل کلی آن در رابطه (۱) آورده شده است می‌توان گاف انرژی لایه‌های تهیه شده را با دقت بالایی محاسبه نمود [۳۸،۳۹]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \qquad (۱)$$

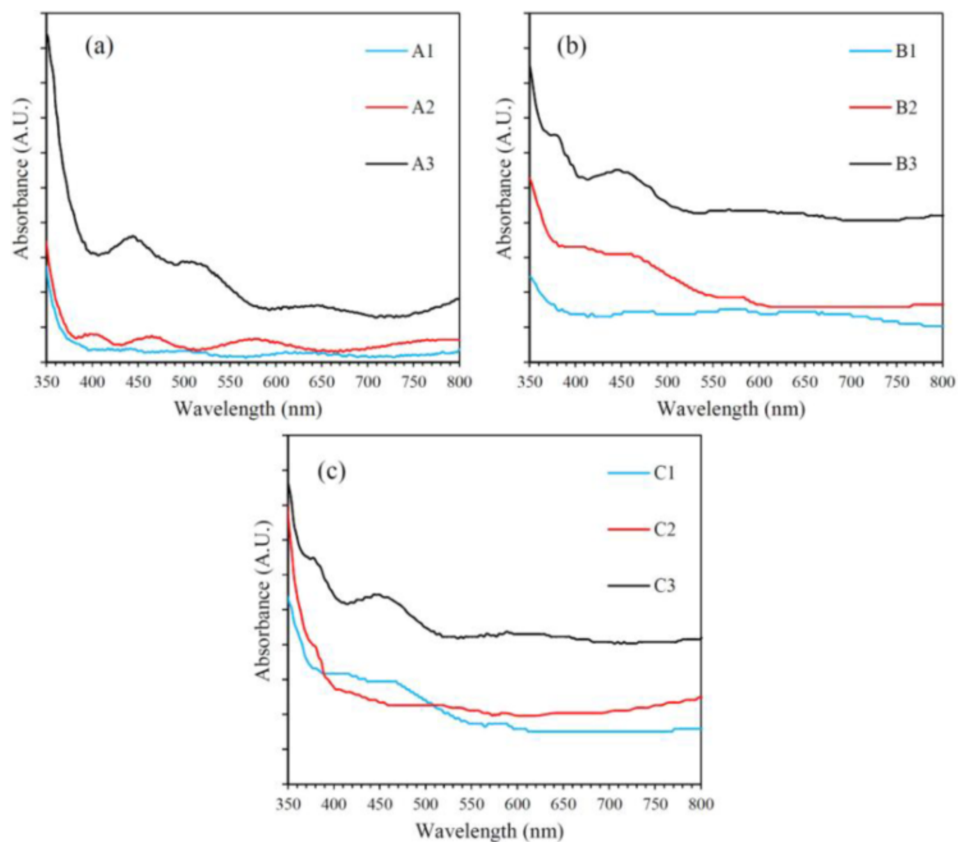


شکل ۷ طیف پراش پرتو X (XRD) از نمونه‌های B_1، B_2 و B_3.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]



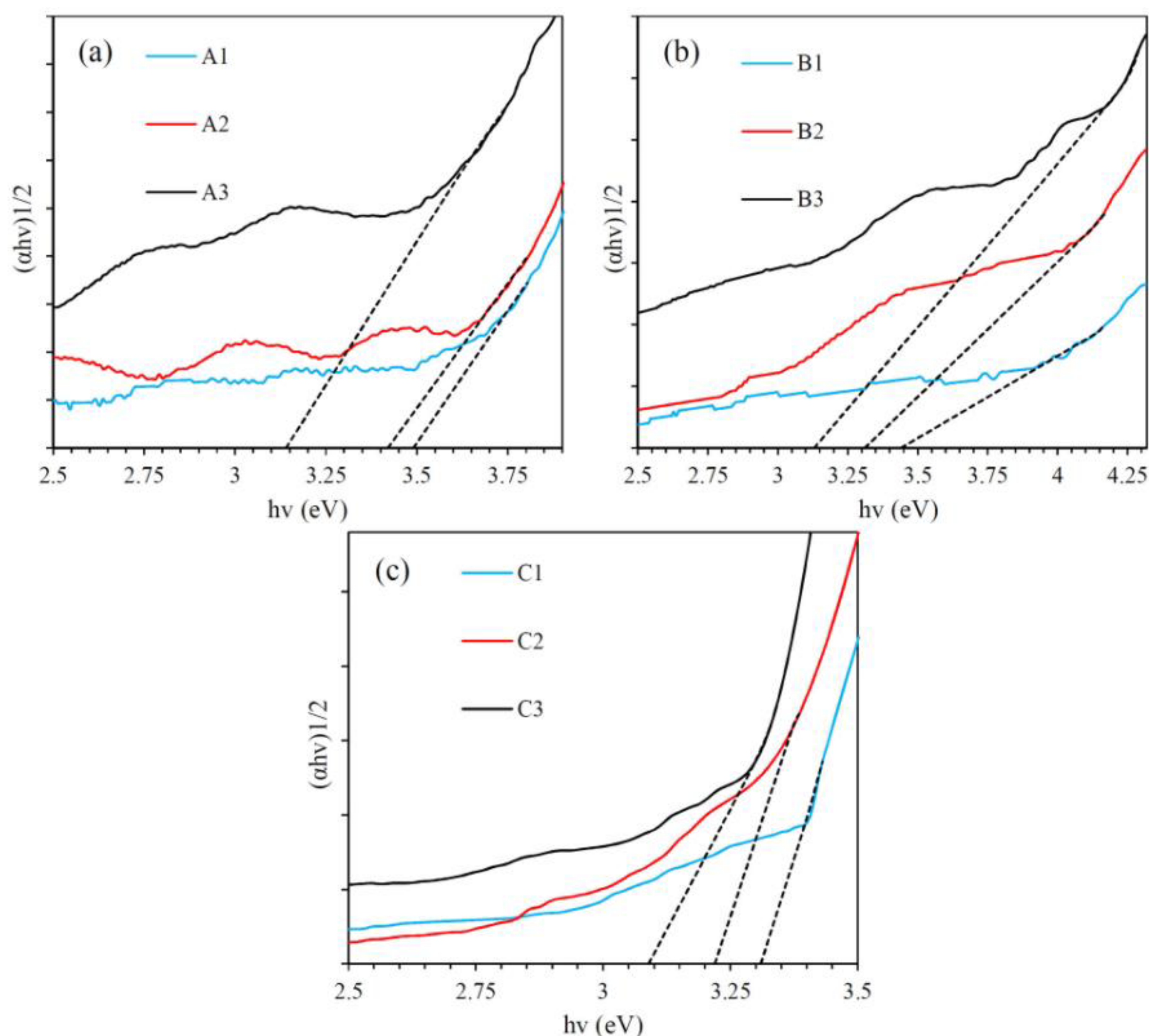
شکل ۸ طیف پراش پرتو X (XRD) از نمونه‌های C_1، C_2 و C_3.



شکل ۹ طیف جذب نوری نمونه‌های تهیه شده.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]

در این رابطه α، h، v، A، E_g و n به ترتیب نشانگر ضریب جذب، ثابت پلانک، بسامد تابش A، عدد ثابت معمولا ۱، Ey گاف انرژی و n عددی است که مقدار آن به نوع نیمرسانا بستگی دارد و برای نیمرسانا دی‌اکسیدتیتانیوم با گاف نواری غیر مستقیم مقدار آن ۴ است [۴۰]. بنابراین با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب hν می‌توان گاف انرژی را از طول از مبدا خط مماس برمنحنی در لبه جذب محاسبه نمود. به منظور محاسبه گاف انرژی، منحنی‌های تاک حاصل برای نمونه‌ها در شکل ۱۰ آورده شده است. مقادیر گاف انرژی (E_g) در آورده شده است جدول ۲ دیده می‌شود که بر اثر عملیات گرمایی گاف انرژی از 3.42eV در نمونه‌ی A_1، به 3.14eV در نمونه‌ی A_3 کاهش می‌یابد. این رفتار با پژوهش‌های معتبر گزارش شده همخوانی کامل دارد زیرا با عملیات گرمایی فاز آناتاز با گاف انرژی بیشتر به فاز روتیل با گاف انرژی کمتر تبدیل می‌شود [۳۷،۳۶]. همچنین نتایج بیان کننده جابه‌جایی لبه جذب به سمت ناحیه مریی و کاهش گاف انرژی در حضور نانو لایه مس میانی است. این جابه‌جایی لبه جذب با افزایش ضخامت نانو لایه مس و همچنین با افزایش دمای عملیات گرمایی لایه‌ها بیشتر می‌شود. کاهش گاف انرژی با افزایش دمای عملیات گرمایی به دلیل تبدیل فاز بلوری از آناتاز به روتیل است، که حضور و افزایش ضخامت نانو خوشه‌های مس باعث تسهیل این فرآیند از طریق افزایش زبری و افزایش مرزدانه‌ها می‌شود.



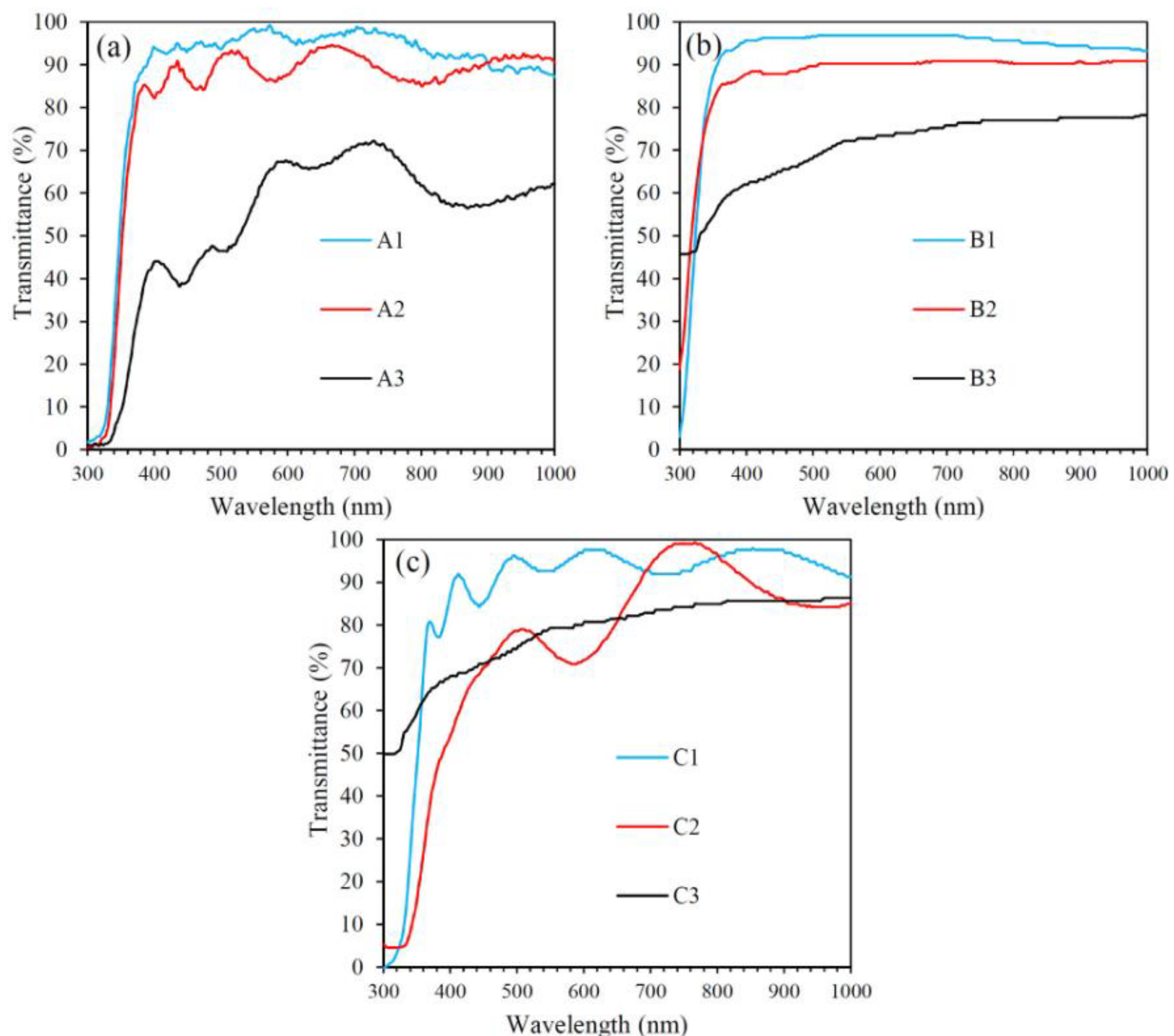
شکل ۱۰ منحنی تاک بدست آمده از طیف جذب نوری نمونه‌ها برای محاسبه گاف انرژی آنها.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]

جدول ۲ گاف انرژی نمونه‌ها محاسبه شده از طیف جذبی.

نمونه	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3	C_1	C_2	C_3
E_g (eV)	۳/۴۹	۳/۴۲	۳/۱۴	۳/۴۴	۳/۳۱	۳/۱۳	۳/۳۵	۳/۳۲	۳/۰۹

برای بررسی بیشتر اثر حضور نانولایه میانی مس بر خواص نوری لایه‌های تهیه شده، طیف عبور نوری آنها نیز بررسی شد. طیف عبور نوری نمونه‌های تهیه شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، وجود نانوخوشه‌های مس باعث افزایش عبور در ناحیه مرئی طیف شده و با افزایش ضخامت نانوخوشه‌های مس این افزایش در میزان عبور بیشتر می‌شود. علاوه بر ضخامت نانوخوشه‌های مس، عملیات گرمایی و افزایش دمای آن نیز باعث کاهش در عبور طیف تابشی می‌شود که ناشی از تبدیل فاز بلوری آناتاز به فاز روتیل در دی‌اکسیدتیتانیوم است که حتی در غیاب نانو خوشه‌های مس نیز رخ می‌دهد، اما در حضور نانو خوشه‌های مس این کاهش در درصد عبور نور کمتر است. موضوع دیگری که با توجه به طیف عبور نمونه C_2 می‌توان مشاهده کرد، وجود یک نوار جذبی قوی در ناحیه مرئی طیف است که می‌تواند ناشی از ارتعاش‌های پلاسمون‌های سطحی نانوخوشه‌های مس باشد [۴۱].



شکل ۱۱ طیف عبوری نمونه‌های تهیه شده.

برداشت

وجود نانوخوشه‌های مس بر ریخت‌شناسی سطح لایه‌های دی-اکسیدتیتانیوم اثر می‌گذارد و در نتیجه آن چگالش سطح لایه-ها بیشتر، لایه‌ها متراکم‌تر و اندازه دانه‌ها کوچکتر شده و زبری سطح لایه‌ها بیشتر می‌شود. اگرچه وجود نانوخوشه‌های مس باعث تراکم و چگالش بیشتر سطح لایه‌ها شده است اما در ساختار فاز بلوری لایه‌ها و تبدیل فاز بلوری لایه‌ها بر اثر عملیات گرمایی تغییر مهمی ایجاد نمی‌کند. تنها تفاوت قابل اشاره تسهیل تبدیل فازی آناتاز به روتیل در حضور زیر لایه نانوخوشه‌های مس در عملیات گرمایی بوده و دلیل آن افزایش زبری و افزایش مرزدانه‌هاست.

تاثیر نانوخوشه‌های مس بر خواص نوری لایه‌ها قابل توجه است. وجود نانوخوشه‌های مس و افزایش ضخامت آن باعث کاهش قابل توجه در میزان جذب لایه‌ها و همچنین کاهش گاف انرژی لایه‌ها می‌شود و با کاهش کاف انرژی جذب نوری لایه‌ها در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد. وجود نانوخوشه‌های مس باعث افزایش عبور لایه‌ها می‌شود که دلیل آن رسانندگی بالای مس است که باعث تسهیل ترابری حامل‌های بار و تسریع فرآیند بازترکیبی الکترون- حفره در فعالیت فوتوکاتالیزوری دی-اکسیدتیتانیوم می‌شود. در کل، این بررسی روش جدیدی را برای کنترل زبری و تبدیل فازهای بلوری و خواص نوری لایه-های TiO_2 بر پایه استفاده از زیرلایه نانو خوشه‌ای ارائه می‌دهد که کنترل خواص زیرلایه بر خواص لایه نهایی تاثیر چشم‌گیری دارد. بدیهی است که آزمایش تعداد و ضخامت نانوخوشه‌های مس و رساناهای دیگر و همچنین عملیات گرمایی با زمان و دماهای متفاوت می‌تواند پیشنهاد مناسبی برای پژوهش‌های آینده باشد و باعث تکمیل اطلاعات به دست آمده شود.

قدردانی

بدین وسیله از پژوهشگاه مواد و انرژی به خاطر و پشتیبانی‌های آن قدردانی و سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

[1] Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., "*TiO2 photocatalysis and related surface phenomena*", Surface Science Reports 63 (2008) 515-582.

[2] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., "*TiO2 photocatalysis: a historical overview and future prospects*", Japanese journal of applied physics 44 (2005) 8269.

[3] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., "*Environmental applications of semiconductor photocatalysis*", Chemical reviews 95 (1995) 69-96.

[4] Khakpoor A.A., Borjian R., Hoseinzade M., "*Optical Properties Improvement TiO2 Thin Films with Adding the Au, Ag or Cu Nanoparticles*", Int. Mater. Phys. J. 1 (2013) 8-13.

[5] Kavei G., Ahmadi K., Kavei A., "*Self cleaning on photocatalyst basis of nano-crystalline TiO2 thin film prepared by spray pyrolysis*", Transactions of the Indian Ceramic Society 71 (2012) 31-38.

[6] Nakaruk A., Kavei G., Sorrell C.C., "*Synthesis of mixed-phase titania films by low-temperature ultrasonic spray pyrolysis*", Materials Letters 64 (2010) 1365-1368.

[7] Gao Y., Masuda Y., Seo W.-S., Ohta H., Koumoto K., "*TiO 2 nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution*", Ceramics International 30 (2004) 1365-1368.

[8] Byrne J.A., Fernandez-Ibanez P.A., Dunlop P.S.M., Alrousan D., Hamilton J.W.J., "*Photocatalytic enhancement for solar disinfection of water: a review*", International Journal of Photoenergy 2011 (2011).

[9] Zaleska A., "*Doped-TiO2: a review*", Recent Patents on Engineering 2 (2008) 157-164.

[10] Lee Y.C., Hong Y.P., Lee H.Y., Kim H., Jung Y.J., Ko K.H., Jung H.S., Hong K.S., "*Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO 2 thin films*", Journal of colloid and interface science 267 (2003) 127-131.

[11] Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociow E.L., Borkowska A., Berlicki T., Sieradzka K., "*Optical and electrical properties of TiO2 doped with Tb and Pd*", Materials Science Poland 26 (2008) 143-147.

[12] Bensouici F., Bououdina M., Dakhel A.A., Tala-Ighil R., Tounane M., Iratni A., Souier T., Liu S., Cai W., "*Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO 2 thin films*", Applied Surface Science 395 (2017) 110-116.

[13] Pongwan P., Wetchakun K., Phanichphant S., Wetchakun N., "*Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO2 nanoparticles*", Research on Chemical Intermediates 42 (2016) 2815-2830.

[14] Colon G., Maicu M., Hidalgo M.C.s., Navio J.A., "*Cu-doped TiO 2 systems with improved photocatalytic activity*", Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 41-51.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]

[15] Ganesh I., Kumar P.P., Annapoorna I., Sumliner J.M., Ramakrishna M., Hebalkar N.Y., Padmanabham G., Sundararajan G., "*Preparation and characterization of Cu-doped TiO 2 materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications*", Applied Surface Science 293 (2014) 229-247.

[16] Karunakaran C., Abiramasundari G., Gomathisankar P., Manikandan G., Anandi V., "*Cu-doped TiO 2 nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light*", Journal of colloid and interface science 352 (2010) 68-74.

[17] Tryba B., Orlikowski J., Wróbel R.J., Przepiórski J., Morawski A.W., "*Preparation and Characterization of rutile-type TiO2 doped with Cu*", Journal of Materials Engineering and Performance 24 (2015) 1243-1252.

[18] Biyoghe Bi Ndong L., Ibondou M.P., Gu X., Lu S., Qiu Z., Sui Q., Mbadinga S.M., "*Enhanced photocatalytic activity of TiO2 nanosheets by doping with Cu for chlorinated solvent pollutants degradation*", Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (2014) 1368-1376.

[19] Tsai C.-Y., Hsi H.-C., Kuo T.-H., Chang Y.-M., Liou J.-H., "*Preparation of Cu-doped TiO2 photocatalyst with thermal plasma torch for low-concentration mercury removal*", Aerosol and Air Quality Research 13 (2013) 639-648.

[20] Gondal M.A., Rashid S.G., Dastageer M.A., Zubair S.M., Ali M.A., Lienhard J.H., McKinley G.H., Varanasi K.K., "*Sol–Gel Synthesis of $\hbox {Au/Cu-TiO} _ {2} $ Nanocomposite and Their Morphological and Optical Properties*", IEEE Photonics Journal 5 (2013) 2201908-2201908.

[21] Zabihi F., Ahmadian-Yazdi M.R., Eslamian M., "*Photocatalytic graphene-TiO<inf>2</inf> thin films fabricated by low-temperature ultrasonic vibration-assisted spin and spray coating in a sol-gel process*", Catalysts 7 (2017).

[22] Essalhi Z., Hartiti B., Lfakir A., Mari B., Thevenin P., "*Optoelectronics properties of TiO<inf>2</inf>:Cu thin films obtained by sol gel method*", Optical and Quantum Electronics 49 (2017).

[23] Krupski K., Sanchez A.M., Krupski A., McConville C.F., "*Optimisation of anatase TiO<inf>2</inf> thin film growth on LaAlO<inf>3</inf>(0 0 1) using pulsed laser deposition*", Applied Surface Science 388 (2016) 684-690.

[24] Ennaceri H., Boujnah M., Taleb A., Khaldoun A., Sáez-Araoz R., Ennaoui A., El Kenz A., Benyoussef A., "*Thickness effect on the optical properties of TiO<inf>2</inf>-anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study*", International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 19467-19480.

[25] Juma A., Oja Acik I., Oluwabi A.T., Mere A., Mikli V., Danilson M., Krunks M., "*Zirconium doped TiO<inf>2</inf> thin films deposited by chemical spray pyrolysis*", Applied Surface Science 387 (2016) 539-545.

[26] Dongale T.D., Shinde S.S., Kamat R.K., Rajpure K.Y., "*Nanostructured TiO2 thin film memristor using hydrothermal process*", Journal of Alloys and Compounds 593 (2014) 267-270.

[27] Singh J., Khan S.A., Shah J., Kotnala R.K., Mohapatra S., "*Nanostructured TiO<inf>2</inf> thin films prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic applications*", Applied Surface Science 422 (2017) 953-961.

[28] Rasoulnezhad H., Kavei G., Ahmadi K., Rahimipour M.R., "*Combined sonochemical/CVD method for preparation of nanostructured carbon-doped TiO<inf>2</inf> thin film*", Applied Surface Science 408 (2017) 1-10.

[29] Taherniya A., Raoufi D., "*The annealing temperature dependence of anatase TiO<inf>2</inf> thin films prepared by the electron-beam evaporation method*", Semiconductor Science and Technology 31 (2016).

[30] Herminghaus S., "*Roughness-induced non-wetting*", EPL (Europhysics Letters) 52 (2000) 165.

[31] Irie H., Ping T.S., Shibata T., Hashimoto K., "*Reversible control of wettability of a TiO2 surface by introducing surface roughness*", Electrochemical and Solid-State Letters 8 (2005) D23-D25.

[32] Nolan N.T., Seery M.K., Pillai S.C., "*Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol− gel-synthesized TiO2 photocatalysts*", The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 16151-16157.

[33] Ye J., Liu W., Cai J., Chen S., Zhao X., Zhou H., Qi L., "*Nanoporous anatase TiO2 mesocrystals: additive-free synthesis, remarkable crystalline-phase stability, and improved lithium insertion behavior*", Journal of the American Chemical Society 133 (2010) 933-940.

[34] Gribb A.A., Banfield J.F., "*Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO2*", American Mineralogist 82 (1997) 717-728.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]

[35] Fagan R., Synnott D.W., McCormack D.E., Pillai S.C., "*An effective method for the preparation of high temperature stable anatase TiO_2 photocatalysts*", Applied Surface Science 371 (2016) 447-452.

[36] Reyes-Coronado D., Rodríguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M., Cab C., de Coss R.d., Oskam G., "*Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile*", Nanotechnology 19 (2008) 145605.

[37] Won D.-J., Wang C.-H., Jang H.-K., Choi D.-J., "*Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO_2 films on structural and optical properties*", Applied Physics A: Materials Science & Processing 73 (2001) 595-600.

[38] Tauc J., "*Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors*", Materials Research Bulletin 5 (1970) 721-729.

[39] Li S., Lin Y.-H., Zhang B.-P., Wang Y., Nan C.-W., "*Controlled fabrication of $BiFeO_3$ uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors*", The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 2903-2908.

[40] Wu G., Nishikawa T., Ohtani B., Chen A., "*Synthesis and characterization of carbon-doped TiO_2 nanostructures with enhanced visible light response*", Chemistry of Materials 19 (2007) 4530-4537.

[41] Chan G.H., Zhao J., Hicks E.M., Schatz G.C., Van Duyne R.P., "*Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography*", Nano Letters 7 (2007) 1947-1952.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.505]